

## PRODUCTION OF RESIN COMPOSITION CONTAINING LIQUID SUBSTANCE

**Patent number:** JP11172009  
**Publication date:** 1999-06-29  
**Inventor:** NISHIHARA HAJIME  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- international: C08J3/215; B29C47/40; B29C47/82; C08K5/49;  
C08L101/00; B29K101/12  
- european:  
**Application number:** JP19970343269 19971212  
**Priority number(s):** JP19970343269 19971212

### Abstract of JP11172009

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resin composition in which a larger amount of a liquid substance has been incorporated without detriment to productivity and which is excellent in appearance, light resistance, and mechanical properties by mixing a thermoplastic resin with a liquid substance at a specified temperature and melt-extruding the mixture. **SOLUTION:** A resin composition containing a thermoplastic resin (A) and a liquid substance (B) which exists in a liquid state in the temperature range of 25 to 300 deg.C is produced in the following way. First, A is mixed with B at a temperature selected from temperatures ranging from the temperature at which B begins to exist in a liquid state from 300 deg.C to lower the T<sub>m</sub> or T<sub>g</sub> of A by 10-200 deg.C. When A is a crystalline resin, its melting point (T<sub>m</sub>) is used as the criteria, while, when A is an amorphous resin, its glass transition temperature (T<sub>g</sub>) is used as the criteria. Next, the resultant mixture is melt-extruded at 150-300 deg.C with a melt extruder. Component B is a component used to impart desirable properties such as flame retardancy to the thermoplastic resin and is desirably a non-polymerizable polymer additive. Especially, a flame retardant, a heat stabilizer, a plasticizer, or a light stabilizer is desirable.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172009

(43)公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

C 0 8 J 3/215  
B 2 9 C 47/40  
47/82  
C 0 8 K 5/49  
C 0 8 L 101/00

F I

C 0 8 J 3/215  
B 2 9 C 47/40  
47/82  
C 0 8 K 5/49  
C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-343269

(22)出願日 平成9年(1997)12月12日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54)【発明の名称】 液状物質含有樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂に液状物質を特殊な方法により添加することにより、優れた外観、耐光性、機械的特性を有する液状物質含有樹脂組成物の製造方法の提供。

【解決手段】 (A)熱可塑性樹脂及び(B)25℃から300℃の温度範囲で液体状態が存在する液状物質を含有する樹脂組成物の製造方法において、まず(B)が液体状態になる温度から300℃の温度範囲から選ばれた温度で、(A)と(B)とを混合して(A)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を低下させ、次いで熔融押出機を用いて150℃~300℃で熔融押出しすることを特徴とする液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂及び (B) 25℃から300℃の温度範囲で液体状態が存在する液状物質を含有する樹脂組成物の製造方法において、まず (B) が液体状態になる温度から300℃の温度範囲から選ばれる温度で、(A) と (B) とを混合して (A) が結晶性樹脂の場合は融点 (T<sub>m</sub>)、非晶性樹脂の場合はガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を判定基準とし、(A) の T<sub>m</sub> または T<sub>g</sub> を10℃～200℃低下させ、次いで溶融押出機を用いて150℃～300℃で溶融押出しすることを特徴とする液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】 (B) がポリマー用添加剤である請求項1記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 (B) が難燃剤である請求項2記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 (B) が有機リン化合物である請求項3記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 更に (C) 300℃で結晶または非晶性ポリマー用添加剤を配合した請求項1～4のいずれかに記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項6】 (B) がポリマー用添加剤と溶剤からなり、(A) と (B) とを混合し、次いで溶融押出機を用いて、真空下、150℃～300℃で、溶剤を除去しつつ溶融押出しすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 (A) と (B) とを混合する際に、堅型の攪拌機付き溶解槽または横型のスクリュウ型混合機を用いること、及び／または溶融押出機として二軸押出機を用いることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液状物質含有樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は液状物質含有樹脂組成物の製造方法に関する。更に詳しくは、熱可塑性樹脂に液状物質を特殊な方法により添加することにより、優れた外観、耐光性、機械的特性を有する液状物質含有樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル系樹脂等の熱可塑性樹脂を用いて得た成形体は、優れた耐熱性、耐衝撃性を有するために、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で成形材料として使用されている。

【0003】 近年かかる分野でより高機能化のために各種ポリマー用添加剤が用いられている。例えば、加工性を改良するために流動パラフィン（ミネラルオイル）を添加したり、また難燃性を付与するために有機リン化合物を混合することが行なわれ、その添加法として通常溶融押出法が採用されている。しかしながら、ポリフェニレンエーテル等の高融点、又は高ガラス転移点を持つ熱

可塑性樹脂を溶融押出する際に、液状添加剤を添加するためには特殊なフィード設備が必要となるだけでなく、上記の液状添加剤の取り扱いが煩雑であるという欠点があった。更には、粘度の低い液状添加剤とポリフェニレンエーテル等の粘度の高い熱可塑性樹脂とを溶融混合する場合には、大きい粘度差のために押出機での吐出量に変動したり、また粘度の高い熱可塑性樹脂の未溶融物が残存するために、外観を損ねたり、機械的特性が低下するという問題があった。

10 【0004】 この問題を解決するために、例えばスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを溶融混合して得られた樹脂成分に、液状ポリマー用添加剤を溶融混合することが提案されている（日本国特許第2612396号公報、日本国特開平5-295249号公報）。この技術により、粘度の高いポリフェニレンエーテルの未溶融物の残存を少なくすることが可能となったが、高温での溶融状態を経るために著しい着色、耐光性の低下、分子鎖の切断による機械的特性の低下等の問題があった。

20 【0005】 これらの問題を解決する方法として、例えば、多孔質スチレンージビニルベンゼン共重合体に液状油を吸着せしめた含油樹脂及び熱硬化樹脂からなる樹脂組成物（日本国特公平7-122024号公報）、樹脂に、吸油性架橋重合体に液状添加剤を含有させた樹脂改質用添加剤を加えて得られる樹脂組成物を用いることにより成形時に添加剤のブリードの発生を防止する方法

（日本国特開平5-214114号公報）、樹脂に特定の架橋重合体を練り込むことにより、艶消しされた外観を得る方法（日本国特開平6-57007号公報）、樹脂に特定の架橋重合体を練り込むことにより、耐衝撃性を向上させる方法（日本国特開平6-73190号公報）、非晶質シリカにリン系難燃剤を含浸させて得られるポリマー用粉末状難燃剤（日本国特開平7-331244号公報）、無機質粉体に担持されたリン系難燃剤であるポリマー用添加剤（日本国特許番号第2588331号公報）、ゲル化剤で固化した液状添加剤を合成樹脂に混合した樹脂組成物の製造方法（日本国特公昭56-42619号公報）、ホスフェート系化合物を溶媒に溶解させたものをポリプロピレンに溶融混練により分散させる方法（日本国特開平4-1233号公報）、樹脂用添加剤と吸油性重合体からなるマスターバッチ（日本国特開平9-52956号公報）が知られている。上記の技術はいずれも吸油性樹脂に液状添加剤を吸収または吸着させて見かけ上液状添加剤を減少させることによる取扱性の向上を目的とするものであり、この樹脂組成物を溶融押出機で混練することにより成形しても、外観、機械的特性の優れた成形材料は得られない。

40 【0006】 また、熱可塑性樹脂を重合性単量体または架橋性化合物中で溶解または吸着、含浸させた後に重合性単量体または架橋性化合物を重合して得られた樹脂組成物またはその製造方法が知られている。例えば、ポリ

塩化ビニルを芳香族ビニル単量体中に含浸させた状態で重合して得られる樹脂組成物（日本国特公昭61-40702、日本国特公昭62-1972、日本国特開平3-197521号公報）、ポリフェニレンエーテル及びゴム状重合体を芳香族ビニル単量体に溶解し、樹脂組成物を製造する方法（欧州特許EP226149、日本国特開平7-242791号公報）、芳香族ビニル単量体を含有するコーティング及びフィルム用ポリフェニレンエーテル溶液（ロシア国特許第2069674号）、ポリフェニレンエーテル、液状エポキシ物質、難燃剤及び硬化触媒の混合物を高温で反応させて得られた熱硬化型電気積層板の製造方法（日本国特開平7-3053号公報）、ポリフェニレンエーテル、架橋性難燃剤及び開始剤を含むポリフェニレンオキサイド樹脂組成物（日本国特開昭62-148564号公報）が知られている。これらの公報に開示された技術のように添加剤を樹脂溶液との混合物を重合または反応させて得る場合は、液状添加物が樹脂と均一に混合した組成物が得られやすいが、通常溶解した熱可塑性樹脂に重合性単量体がグラフトしたり、または架橋等の副反応が起こり、熱可塑性樹脂本来の特性が変化するので好ましくない。

【0007】また、日本国特開昭50-50号公報には、ポリアミドを特定のリン酸エステルと共に溶剤であるギ酸に溶解して得られる成型品の製造方法が開示されているが、この方法で得られた溶媒を除去した後の成型品中ではポリアミドとリン酸エステルは相溶しておらず、外観や耐光性に優れた樹脂組成物は得られていない。また、溶剤としてジフェニルスルフォンを用いて、ポリフェニレンエーテル等のポリマーを溶解し、アセトン及びメタノールを含む溶媒混合物と接触させる多孔質ポリマー構造体の製造方法（日本国特開平8-245824号公報）及び溶剤に溶解したポリフェニレンエーテルを他の重合体と共に多段工程で溶剤を除去するポリフェニレンエーテル含有成形材料の製造方法（日本国特開昭58-34829号公報）ポリアクリロニトリルをローダニン酸塩等の溶剤に溶解して得られた繊維（日本国特開昭50-20029号公報）が知られているが、上記公報においてはポリマー用添加剤が使用されておらず、液体添加剤と樹脂の均一混合組成物は得られていない。更にそして、可塑剤等を溶剤に溶解してポリフェニレンエーテルと処理する、ポリフェニレンエーテルの融解温度低下法（日本国特開昭52-90596号公報）も知られているが、ポリフェニレンエーテルが溶解または膨潤していないために、優れた外観、耐光性、機械的特性を持つ樹脂組成物は得られていない。

【0008】さらに、ポリフェニレンエーテル等の樹脂を、表面改質を目的としたポリマー用添加剤に溶解して得られた樹脂組成物を得る技術が知られている。例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂を、帯電防止剤アミンに溶解して得られた帯電

防止用固体組成物（日本国特開昭50-105293号公報、米国特許第4210556号、同4314040、同4147742）、及び潤滑油と、潤滑油の保持体として働く合成樹脂を、これらを溶解する溶剤を用いて溶解した後に溶剤を除去することにより、潤滑剤が均一分散した保持体を製造する方法（日本国特公昭5134536号公報）等が知られている。しかし、帯電防止剤、潤滑剤等のポリマー用添加剤は成形体の表面特性の改良を目的としており、成形時にブリード性が発現して、成形体表面にポリマー用添加剤が偏在することが重要であり、そのためにはポリマーとの相溶性が適度に低くなければならない。従って、特に高濃度のポリマー用添加剤を含有する樹脂組成物を製造するためには、ポリマー添加剤の高温溶解が必要となり、ポリマー及びポリマー用添加剤の劣化が促進されてしまう。そのため、この技術によって得られた樹脂組成物を成形しても、十分な外観、耐光性及び機械的特性を有する成形体は得られない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち液状物質の取り扱いを容易にするだけでなく、より多量の液状物質を、生産性を低下させずに含有させることができ、さらに外観、耐光性、機械的特性の優れた液状物質含有樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、外観、耐光性、機械的特性の優れた、液状物質含有樹脂組成物を鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂を特定温度で液状物質と混合し、次いで溶融押出しすることにより、驚くべきことに色調等の外観、耐光性及び機械的特性が飛躍的に向上することを見出し、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明は、（A）熱可塑性樹脂及び（B）25℃から300℃の温度範囲で液体状態が存在する液状物質を含有する樹脂組成物の製造方法において、まず（B）が液体状態になる温度から300℃の温度範囲から選ばれる温度で、（A）と（B）とを混合して（A）が結晶性樹脂の場合は融点（ $T_m$ ）、非晶性樹脂の場合はガラス転移温度（ $T_g$ ）を判定基準とし、

（A）の $T_m$ または $T_g$ を判定基準とし、（A）の $T_m$ または $T_g$ を10℃～200℃を低下させ、次いで溶融押出機を用いて150℃～300℃で溶融押出しすることを特徴とする液状物質含有樹脂組成物の製造方法、とりわけ更に（C）300℃で結晶または非晶性ポリマー用添加剤を配合した液状物質含有樹脂組成物の製造方法または（B）がポリマー用添加剤と溶剤からなり、

（A）と（B）とを混合し、次いで溶融押出機を用いて、真空下、150℃～300℃で、溶剤を除去しつつ溶融押出しすることを特徴とする液状物質含有樹脂組成

物の製造方法を提供するものである。

【0012】以下、本発明を詳しく説明する。

【0013】本発明は、(A) 熱可塑性樹脂、(B) 特定の液状物質、及び必要に応じて(C) 特定の結晶また非晶性ポリマー用添加剤を含有する樹脂組成物の製造方法に関する。

【0014】上記(A)は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)、(C)は熱可塑性樹脂に難燃性や流動性等の機能性を付与するための成分である。

【0015】本発明の製造法において、まず(B)が液体状態になる温度から300℃の温度から選ばれる温度で、(A)と(B)とを混合し、(A)の融点(T<sub>m</sub>)またはガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を低下させることが重要である。ここで、その混合方法については特に制限はなく、例えば(A)と(B)との混合物のT<sub>m</sub>またはT<sub>g</sub>が、(A)のT<sub>m</sub>またはT<sub>g</sub>より好ましくは10～200℃、更に好ましくは30～200℃、最も好ましくは50～200℃低下させることが可能な方法である。このようにして(A)と(B)を混合処理することにより、(A)のT<sub>m</sub>またはT<sub>g</sub>が低下し、多量の(B)を(A)に対して配合することが可能となり、次いで熔融押出機を用いて150℃～300℃で熔融押し出す際に、より低温で熔融押し出が達成される。その結果、例えば、(A)としてポリフェニレンエーテルを用いた場合、得られた樹脂組成物の黄色度YIが低くなり、その組成物中のポリフェニレンエーテルの構造中にヒドロキシル基が、繰り返し単位100個中に0.5個以下となることを見出した。

【0016】本発明において、(B)は、25℃から300℃の温度範囲で液体状態が存在し、非重合性であることが好ましく、特に(A)の特性改善のために機能を付与する非重合性のポリマー用添加剤が好ましい。

【0017】ここで、液状ポリマー用添加剤の中でも、熱可塑性樹脂の表面改質を目的としたポリマー用添加剤は好ましくない。帯電防止剤、潤滑剤等の液状ポリマー用添加剤は成形体の表面特性の改良を目的としており、成形時にブリードし、成形体表面に液状ポリマー用添加剤が偏在することが重要であり、そのためにはポリマー

との相溶性が適度に低くなければならない。従って、樹脂の表面改質を目的とした液状ポリマー用添加剤は、特に高温溶解が必要となり、樹脂及び添加剤の劣化を促進する。また、表面改質剤としての液状ポリマー用添加剤を高濃度に添加するためには、さらに高温溶解が必要となり、劣化が加速されるので好ましくない。一方、難燃性、流動性等のバルクの樹脂の特性を改良する場合は、ポリマーと液状ポリマー用添加剤の相溶性が適度に高いことが好ましく、そのために液状ポリマー添加剤を比較的低温で溶解することができ、ポリマー及び液状ポリマー用添加剤の劣化が抑制される。

【0018】また、(C)300℃で結晶または非晶性ポリマー用添加剤は、(B)と同様に(A)の特性改善のために機能を付与するものであるが、本発明の要件である(A)と(B)との混合の際に配合することができる。

【0019】本発明において、(A)と(B)の相溶性を向上させるために、(B)の中に溶剤を添加し、混合した後に、溶剤を真空中に除去することができる。但し、溶剤による相溶化はあくまでも補助的であり、

(A)と(B)が部分相溶性の場合に少量の溶剤により相溶化を可能にする。(A)と(B)が完全に非相溶な組み合わせにおいては、溶剤が多量必要となり、除去工程の負荷が大きくなり好ましくない。溶剤の添加量は、(B)中で、0.1～50重量%であることが好ましく、更に好ましくは1～40重量%、最も好ましくは5～20重量%である。

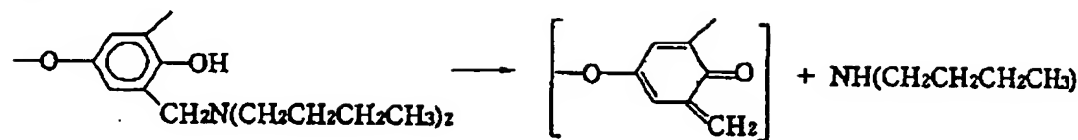
【0020】本発明の製造法で得られた組成物の中でも最も好ましい組み合わせの一つは、(A)ポリフェニレンエーテルと(B)有機リン化合物である。従来、耐熱性の高いポリフェニレンエーテルを熔融混合するためには、通常300～350℃の温度が必要であり、その結果、フリース転位によるメチレンブリッジ構造体、または末端アルキルアミンの反応に由来するメチレンブリッジ構造体等によりヒドロキシル基が多数発生し、それを用いて得られた成形体は耐光性や色調が低下するという問題があった(下記反応参照)。

【0021】

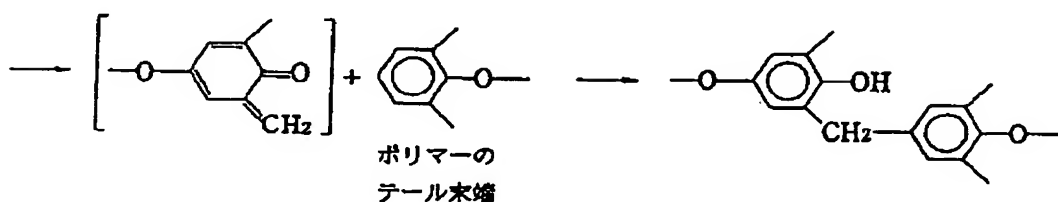
【化1】

メチレンブリッジ構造体

反応 (1)

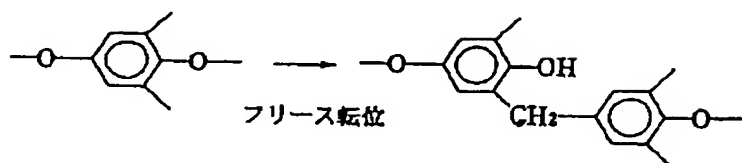


キノメチド中間体

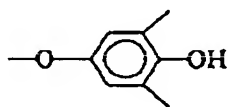


メチレンブリッジ構造体

反応 (1i)



メチレンブリッジ構造体

ポリマーのヘッド末端

【0022】本発明者らは、ポリフェニレンエーテル系樹脂の構造中にヒドロキシル基が、上記樹脂の繰り返し単位100個中に0.5個以下有することにより、耐光性と色調が著しく向上することを見出し、それを達成するためには上述の方法が有効であるとの結論に到達した。そしてさらに特定の構造の有機リン化合物の一つのリン酸エステルとの組み合わせにより、低揮発性で安定性の高い難燃性樹脂を開発するに至り、本発明を完成した。

【0023】以下に本発明の各成分について詳細に説明する。

【0024】本発明において、(A) 熱可塑性樹脂は、(B) と相溶もしくは均一分散し得るものであり、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂等が好ましい。本

発明においては上記成分を含有する熱可塑性エラストマーも熱可塑性樹脂に含まれる。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。上記ポリスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/または、ゴム非変性スチレン系樹脂である。特にポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂のブレンド体は(B)への溶解性は優れているので好ましい。また、スチレン系樹脂でも融点と分解温度が近接している立体規則性のポリスチレン、特にシンジオタクチックポリスチレンは、低温押出が可能であるために、特に本発明の製造方法は有効である。

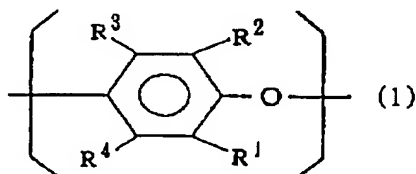
【0025】また、(A)の熱可塑性樹脂の形状は特に制限はないが、溶解性の観点からその数平均粒子直径が0.01~10000μmであることが好ましく、より好ましくは0.1~1000μm、更に好ましくは1~100μmである。数平均粒子直径が0.01未満では、凝集し取扱い上、品質安定性上好ましくない場合が

あり、一方、数平均粒子直径が  $10000\mu\text{m}$  を越えると、(B) の溶解速度が低下し、未溶解物が生成し外観、機械的特性が損なわれる恐れがある。

【0026】本発明において上記(A) 熱可塑性樹脂の一つのポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)は、下記式(1)で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0027】

【化2】



【0028】但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。

【0029】このPPEの具体的な例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3, 306, 874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2, 6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3, 306, 1075号明細書、米国特許第3, 257, 357号明細書、米国特許第3, 257, 358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度 $\eta_{sp}/C$ (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を $9\eta_{sp}/C$ 満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0030】本発明における(A) 熱可塑性樹脂の一つのポリスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/または、ゴム非変性スチレン系樹脂である。

【0031】このようなゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重

(6)

合することにより得られる。

【0032】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0033】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度( $T_g$ )が $-30^\circ\text{C}$ 以下であることが必要であり、 $-30^\circ\text{C}$ を越えると耐衝撃性が低下する。

【0034】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0035】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0036】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0037】そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0038】本発明において、ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0 $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0039】本発明において、使用されるゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度  $\eta_{sp}/c$  (0.5 g/dl、30℃測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合はトルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン) は、0.30~0.80 dl/g の範囲にあることが好ましく、0.40~0.60 dl/g の範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度  $\eta_{sp}/c$  に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0040】本発明における (A) 熱可塑性樹脂の一つの芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲン吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万~10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1', 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。本発明において、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0041】本発明において使用する液状物質 (B) は、熱可塑性樹脂 (A) に添加剤として難燃性等の望ましい性質を付与するための成分である。そして、液状物質 (B) は25℃から300℃の範囲のある温度で流動性を有することが必要であり、100℃での粘度が100万センチストークス以下であることが好ましく、更に好ましくは10万センチストークス以下であり、最も好ましくは1万センチストークス以下である。液状物質

(B) の上記粘度が1万センチストークス以下になると熱可塑性樹脂 (A) に対する溶解力が増大する。この条件を満足する液状物質 (B) としては、分子量が1000以下の化合物が好ましく、ポリマー、オリゴマーであってもよい。

【0042】ここで液状物質 (B) は、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、着色剤、発泡剤、滑剤、香料、

発煙抑制剤、粘着付与剤、防腐剤、保温剤、耐衝撃性向上剤、忌避剤、湿潤剤、界面活性剤、乳化剤、不安定化剤、凝固剤、消泡剤、凍結防止剤、クリーミング剤、増粘剤、感熱剤、起泡剤等のポリマー用添加剤または溶剤等である。これらの中で可塑剤、熱安定剤、難燃剤、光安定剤が熱可塑性樹脂 (A) との相溶性が大きい点からみて好ましい。

【0043】熱可塑性樹脂 (A) と液状物質 (B) からなる本発明の樹脂組成物中の液状物質 (B) の量は、好ましくは1~99重量%、より好ましくは10~90重量%、更に好ましくは20~80重量%、最も好ましくは30~70重量%である。

【0044】上記液状物質 (B) の1種として挙げた可塑剤の例としては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル等のフタル酸エステル、フタル酸ブチルベンジルエステル等のフタル酸混基エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族2塩基酸エステル、ジエチレングリコールジベンゾエート等のグリコールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族酸エステル、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ可塑剤であり、その他、トリメリット酸トリオクチル、エチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル、塩素化パラフィン、ポリプロピレンアジペート、ポリエチレンセバケート、トリアセチン、トリブチリン、トルエンスルホンアミド、アルキルベンゼン、ピフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ等を挙げることができる。

【0045】前記液状物質 (B) としての熱安定剤の例としては、金属石ケン、鉛安定剤、有機錫安定剤、複合安定剤、エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0046】前記液状物質 (B) としての光安定剤は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、活性種捕促剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤等から選ばれる光安定剤である。

【0047】前記液状物質 (B) としての難燃剤は、ハロゲン系またはリン系等の難燃剤である。とりわけリン系難燃剤の中でも有機リン化合物が好ましい。

【0048】上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートであ

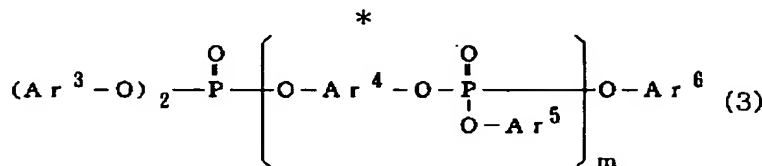


る。

【0049】ここで、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂との相溶性の観点から、特に有機リン化合物として、芳香族系リン酸エステル単量体（式2）、芳香族系リン酸エステル縮合体（式3）が好ましい。

【0050】

【化3】

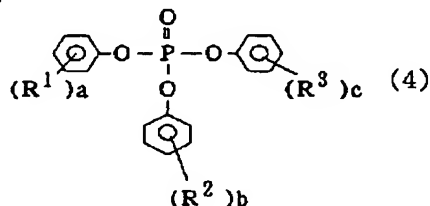


【0052】（但し、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>はそれぞれ独立に無置換又は炭素数1～10の炭化水素基で少なくとも1つ置換されたフェニル基から選ばれる芳香族基である。Ar<sup>4</sup>は炭素数6から20の2価の芳香族基である。また、nは0～3の整数を表わし、mは1以上の整数である。）

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えば、トリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体、または下式4に示した芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。

【0053】

【化5】



【0054】（式中、a、b、cは1から3、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のそれぞれが独立に水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数の合計が平均12から30である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。）

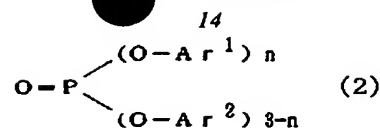
本発明において、式4の芳香族リン酸エステル単量体の中でも、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数合計の数平均は、15～30が好ましく、さらには20～30が好ましく、25～30が最も好ましい。

【0055】具体的な置換基として、ノニル基、t-ブチル基等のブチル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル

(8)

特開平11-172009

\*



【0051】

【化4】

基、オタデシル基、ノナデシル基、オクタドデシル基等が挙げられ、一つまたは複数個の置換基が一つの芳香環にオルト、メタ、パラの何れの位置にも置換することができるが、パラ置換体が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素数の合計が12～30の範囲にあることが最も好ましいが、長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも、アルキル基が一つだけ置換した芳香環が複数個有するリン酸エステル単量体の方が耐熱性及び耐水性が優れている。例えば、置換するアルキル基の炭素数の合計が18でも、オクタデシルフェニルジフェニルフォスフェートよりも、ビス（ノニルフェニル）フェニルフォスフェートの方が耐熱性が高く好ましい。

【0056】本発明において、式4の芳香族リン酸エステル単量体の中でも、特にR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の少なくとも1つはノニル基であるリン酸エステル単量体が好ましく、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>がノニル基である芳香族リン酸エステル単量体〔トリス（ノニルフェニル）フォスフェート〕が流動性と低揮発性の観点から最も好ましい。上記リン酸エステル単量体は、難燃剤中に50重量%以上含有する場合に特に大きな難燃性効果が発現する。そして、上記リン酸エステル単量体は火種の滴下性に優れ、UL-94に準拠した難燃性基準において、V-2ランクの難燃剤の中で極めて優れた自己消火性を示す。

【0057】また、低揮発性の観点から、置換基の炭素数の合計が上記した要件を満たすものが好ましい、置換基の炭素数の合計が12未満のものの割合が1重量%以下である場合には、さらに優れた低揮発性が発現する。

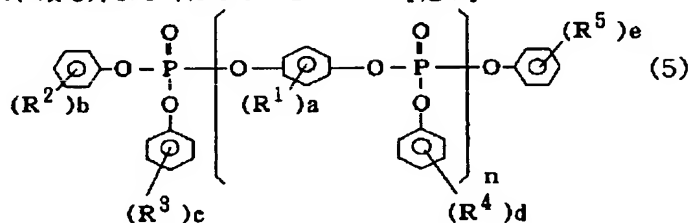
【0058】そして、難燃剤の熱安定性、特に耐熱変色性の観点から、残存酸性物質の指標としてJIS-K6751に規定する酸価が1mg KOH/g以下さらには0.5mg KOH/g、及び/またはアルキルフェノールが1重量%以下さらには0.5重量%以下であることが好ましく、更にアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンが1000ppm以下であることがより好ましい。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が難燃剤中に1～1000重量ppm含有すると熱安定

性が飛躍的に向上する。

【0059】次いで、耐光性の観点からは、置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  はアリアル基でなく、アルキル基が好ましい。又アルキル基の場合でも、アルキル基の枝分かれが少ない方が好ましく、特に直鎖または枝分かれが1箇所のアルキル基が特に好ましい。

【0060】さらに、芳香族リン酸エステルの1つの芳香環に置換する置換基の数は、1つが好ましい。1つの芳香環に複数個の置換基が置換した芳香族リン酸エステル単量体の粘度は高く、その粘度は置換基数と共に上昇する。芳香族リン酸エステル単量体の粘度が高くなると、取り扱い上の問題だけでなく、高粘度のために精製が困難となり前述の不純物が残存することにより、耐光性、耐熱変色性が低下する。

【0061】式4の中でも最も好ましい芳香族リン酸エステル単量体の組み合わせは、トリス（ノニルフェニル）フォスフェート（TNPP）を主体に、ビス（ノニルフェニル）フェニルフォスフェート（BNPP）を少量含有し、置換基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  の炭素数合計の数平均が20～27であり、好ましくは25～27であり、さらに好ましくは26～27であり、26.5～27が最も好ましい。上記の炭素数合計の数平均を満足するためには、例えばBNPPが78～0重量%、好ましくは22～0重量%、さらに好ましくは11～0重量%、最も好ましくは5～0重量%であり、TNPPが22～100重量%、好ましくは78～100重量%、さらに好ましくは89～100重量%、最も好ましくは95～1\*



【0066】（式中、a、b、c、d、eは0から3であり、 $R^1$ から $R^5$ は炭素数が1から10の炭化水素であり、nは1～3の整数を表す）。

【0067】ここで、上記式5で示される芳香族リン酸エステル縮合体の中でも、aが0であり、b、c、d、eが2であり、かつ $R^2$ から $R^5$ は2，6-位に置換された構造は、室温では固体形状であるが、比較的結晶化速度が小さいために、上記TNPP等の非重合性液状物質を添加することにより液状化する。このような2，6-位置換の固体状芳香族リン酸エステル縮合体は、日本国特開平5-1079号公報等に掲示された公知の方法により製造することができる。例えば、2，6-位に置換された単官能フェノールとオキシハロゲン化リンとルイス酸触媒の存在下で反応させ、ジアリールホスホライドを得、次いでこれと二官能フェノールをルイス酸触媒の存在下で反応する方法がある。

\*00重量%の範囲にある。このような組み合わせの難燃剤は特に難燃性、流動性、耐熱性、衝撃強さ、耐水光沢保持性、及び得られた成形体の表面硬度のバランス特性が優れている。TNPPは耐揮発性、耐熱性付与効果が高いだけでなく、構造的に対称であるために、耐水光沢保持性が極めて優れている。このようにTNPPを本発明における液状物質（B）として用いると、特に優れた性質をもつ樹脂組成物が得られる。

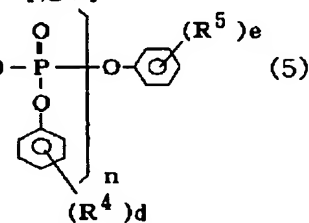
【0062】式4の芳香族リン酸エステル単量体は、日本国特開平1-95149号公報、日本国特開平3-294284号公報等に掲示された公知の方法により製造することができる。例えば、アルキルフェノールとオキシ塩化リンと触媒の無水塩化アルミニウムを加熱下に反応する方法、または亜リン酸トリエステルを酸素で酸化して、対応する芳香族リン酸エステルに転換する方法がある。

【0063】また前記芳香族リン酸エステル縮合体（式3）の中でも、特に $A_{r4}$ がフェニレン基又はジアリールアルカン基であることが耐加水分解性、熱安定性の観点から好ましく、例えばビスフェノールA ビス（ジフェニルフォスフェート）、ビスフェノールA ビス（ジクレジルフォスフェート）が好ましい。

【0064】前記芳香族系リン酸エステル縮合体の中で好ましいものの一つとして、式5で示される芳香族リン酸エステル縮合体を挙げることができる。

【0065】

【化6】



【0068】前記液状物質（B）としての発泡剤の例としては、アゾ系発泡剤、N-ニトロソ系発泡剤、スルフォニルヒドラジド等を挙げることができる。

【0069】前記液状物質（B）としての滑剤の例としては、流動パラフィン等の炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、アルコール系滑剤、金属石ケン類等を挙げることができる。

【0070】また、本発明における液状物質（B）には、25℃～300℃の温度範囲で粉体または固体状の化合物でも、他の液状物質に溶解して上記温度範囲で液状化した化合物をも含むことができる。

【0071】本発明において、熱可塑性樹脂（A）と液状物質（B）との相溶性を更に高めるために、両者の相溶化剤として、上記液状物質（B）と異なった液状物質または非重合性液状物質（B）に溶解または相互作用を有する界面活性剤を併用することができる。たとえ液状

物質(B)の要件を満足していない固体界面活性剤でも、液状物質(B)中に溶解するものであれば使用することができる。

【0072】本発明において、液状物質(B)の中でも芳香族リン酸エステル縮合体等の二量体以上のオリゴマータイプの液状物質に、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂(A)を溶解する場合は、前記TNPP等のモノマータイプの液状物質を、相溶化剤としての役割も兼ねて併用すると良好な外観、耐光性、機械的性質を持つ樹脂組成物が得られる。モノマータイプの液状物質は、全体の液状物質(B)中に、好ましくは0.01~50重量%、より好ましくは0.1~30重量%、更に好ましくは1~20重量%、最も好ましくは2~10重量%の範囲で含まれるのが望ましい。

【0073】熱可塑性樹脂(A)と液状物質(B)との相溶化剤としては、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、または高級脂肪族アルコール等を挙げることができ、液状物質(B)中に好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは、0.1~10重量%、最も好ましくは、1~5重量%含有する。

【0074】前記相溶化剤としての脂肪族炭化水素は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。

【0075】前記高級脂肪酸は、飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0076】前記高級脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0077】前記相溶化剤として的高级脂肪族アルコールは、ステアリアルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチ

ルエーテル、ポリオキシエチレンステアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0078】前記溶剤は炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、アルコール系、フェノール系、エーテル系、アセタール系、ケトン系、脂肪酸系、酸無水物系エステル系、窒素化合物系、硫黄化合物系、無機系溶剤等であり、溶剤の添加量は、(B)の中で0.1~50重量%であることが好ましく、更に好ましくは1~40重量%、最も好ましくは5~20重量%である。

【0079】溶剤の中でも、ジフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル等の沸点が200~300℃のエーテル・アセタール系溶剤、炭化水素系溶剤が好ましい。炭化水素系溶剤は、例えばペンタン、2-メチルブタン、ヘキセン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン、不飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アミルベンゼン、イソプロピルベンゼン、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、ブチルベンゼン、p-シメン、シクロヘキシルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、ジペンチルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビフェニル、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、P-メンタン、ビスシクロヘキシル、シクロヘキセン、 $\alpha$ -ピネン、ジペンテン、デカリン、石油エーテル、石油ベンジン、石油ナフサ、リグロイン、工業ガソリン、灯油、ソルベントナフサ、ショウノウ油、テレピン油、パイン油等であり、特に沸点が200~300℃のアミルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ドデシルベンゼン、パインオイル、ビフェニルが最も好ましい。

【0080】本発明において前記固体物質(C)として使用する300℃で結晶または非晶性ポリマー用添加剤である固体物質は、添加剤として、本発明の樹脂組成物に望ましい性質を付与するもので、熱可塑性樹脂

(A)、液状物質(B)中で分散、膨潤または溶解している。固体物質(C)は上記要件を満足しておれば特に制限されないが、例えば付着防止剤、吸油性化合物、熱安定剤、光安定剤、等である。

【0081】上記固体物質(C)の量は、熱可塑性樹脂

(A) 100重量部に対して、好ましくは0.000001~100重量部、更に好ましくは、0.01~20重量部、最も好ましくは、0.1~10重量部である。

【0082】前記固体物質(C)としての付着防止剤は、熱可塑性樹脂(A)と液状物質(B)からなる樹脂組成物の融着防止等の取り扱い性向上のための成分である。例えば、金属石鹸等の有機酸金属塩類、金属酸化物類、無機塩類、ワックス類、シリカ、タルク、珪藻土等の鉱物類、鉄、アルミナ等の金属類、綿、パルプ等の繊維類等であり、これらの一種または二種以上を用いることができる。中でも数平均粒子直径が0.01~300 $\mu\text{m}$ の粉体化合物が好ましい。この数平均粒子直径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満では、粉体同士の凝集が起こり、また300 $\mu\text{m}$ を越えると熱可塑性樹脂(A)の液状物質(B)への溶解速度を低下させる傾向にある。

【0083】前記固体物質(C)の一つの付着防止剤としての有機酸金属塩は、例えば酪酸、カブロン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸等の直鎖飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸等の直鎖不飽和脂肪酸；イソステアリン酸等の分岐脂肪酸；リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシル基含有脂肪酸；安息香酸；ナフテン酸；アビエチン酸；デキストロピマル酸等のロジン酸を代表とする有機カルボン酸類のリチウム塩、銅塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、亜鉛塩、カドミウム塩、アルミニウム塩、セリウム塩、チタン塩、ジルコニウム塩、鉛塩、クロム塩、マンガン塩、コバルト塩、ニッケル塩等を挙げることができる。

【0084】前記固体物質(C)の一つの付着防止剤としての金属酸化物類は、例えば酸化亜鉛、アルミナ(酸化アルミニウム)、ケイ酸アルミニウム、シリカ(酸化ケイ素)、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化バリウム、二酸化マンガ、酸化マグネシウム等を挙げることができ、特にアルミナ、鉱物類としても挙げられているシリカが好ましい。

【0085】前記固体物質(C)の一つの付着防止剤として無機塩類は、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、炭酸マンガ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等を挙げることができる。

【0086】前記固体物質(C)の一つの付着防止剤としてのワックス類は、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトン等を挙げることができる。

【0087】付着防止剤としては、前記金属酸化物を疎水化変性した、疎水性シリカまたは疎水性アルミナ等の疎水化金属酸化物が特に好ましい。その製造方法としては、金属酸化物の表面を化学的あるいは物理的に不活性化すればよく、例えばアルキルアルコキシシラン、アル

キルハロゲン化シラン等のシランカップリング剤を用いる方法、ジメチルシロキサン等のポリシロキサンを用いる方法、合成ワックスや天然ワックスを用いる方法、カルシウム等により金属表面処理する方法等を挙げることができる。

【0088】本発明において、前記固体物質(C)としての吸油性化合物は、熱可塑性樹脂(A)の液状物質(B)への溶解性を向上させるための成分であり、溶解性向上効果の観点から、数平均粒子直径が0.001~1000 $\mu\text{m}$ の化合物が好ましく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、金属酸化物、難燃剤、補強剤、セラミック等の粉体または多孔質粉体等を挙げることができる。

【0089】前記固体物質(C)の一つの吸油性化合物としての熱可塑性樹脂は、数平均粒子直径が0.001~1000 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、液状物質(B)と親和性のある置換基を有する熱可塑性樹脂であり、例えば、アルキル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル、ジアルキル(メタ)アクリルアミド等の炭化水素基を有する(メタ)アクリルアミド、1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン、ビニルシクロヘキサン等の脂環式ビニル化合物、ドデシルアリルエーテル等の炭化水素基を有するアリルエーテル、カブロン酸ビニル等の炭化水素基を有するビニルエステル、ブチルビニルエーテル等の炭化水素基を有するビニルエーテル、スチレン等の芳香族ビニル化合物等から選ばれた少なくとも一種の重合性不飽和基を有する単量体を含有することが好ましい。

【0090】また、上記吸油性化合物としての熱可塑性樹脂は、分子中に少なくとも2個の重合性不飽和基を有する架橋性単量体を、熱可塑性を保持する範囲で少量含んでいてもいい。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の二価アルコールの(メタ)アクリレート類、グリセリン、テトラメチロールメタン等の多価アルコールの(メタ)アクリレート類、ジビニルベンゼン等から選ばれた少なくとも一種の架橋性単量体である。

【0091】前記固体物質(C)の一つの吸油性化合物としての熱硬化樹脂は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等の芳香族ビニル単量体と複数個の不飽和結合を有する架橋性単量体との共重合体、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルと上記架橋性単量体との共重合体、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、アラミド等である。

【0092】本発明の樹脂組成物をペレットとして得る場合には、熱可塑性樹脂(A)と液状物質(B)を加熱混合する工程と、(A)と(B)を溶融押出機で溶融押出する工程からなる方法によって製造されることが好ま

しく、その方法においては、熱可塑性樹脂（Ａ）を液状物質（Ｂ）中で、（Ｂ）が液体状態になる温度から300℃の温度範囲から選ばれる温度で熱可塑性樹脂（Ａ）を液状物質（Ｂ）と混合することが必要である。

【0093】熱可塑性樹脂（Ａ）と液状物質（Ｂ）を加熱混合する方法としては、堅型の攪拌機付き溶解槽（図1参照）または横型のスクリュウ型混合機（図2参照）を用いることが好ましい。

【0094】次いで、（Ａ）と（Ｂ）からなる混合物を溶解押出機に導入し、冷却して回転刃式ペレタイザーにより粒状化する。

【0095】本発明の製造方法において用いられる溶解押出機は、単軸押出機、特殊単軸押出機、二軸押出機等であるが、中でも二軸押出機が好ましく、特に好ましくはメインフィーダーとサイドフィーダーの2つ以上のフィーダーが付けられる溶解混練可能な押出機である。好ましい押出機は、サイドフィーダー付きの二軸同方向回転押出機、二軸異方向回転押出機であり、そのサイドフィーダーは、縦型、横型を問わない。

【0096】このような二軸押出機については、そのシリンダー内径Dに対するスクリュウ長さLの割合L/Dが10～50であることが好ましく、更に好ましくは20～40である。上記二軸押出機の先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれD～10Dであることが好ましい。

【0097】本発明のもう一つの好ましい具体的製造方法は、熱可塑性樹脂（Ａ）と液状物質（Ｂ）の溶解性をさらに向上させるためには、熱可塑性樹脂（Ａ）を液状物質（Ｂ）中で25℃から300℃の範囲の温度から選ばれた温度で混合する際に、溶剤を用いて両者を溶解または膨潤させた後に溶剤を除去する方法がある。

【0098】このようにして得られた熱可塑性樹脂組成物は、このまま射出成形材料等の用途に使用してもよいが、これをマスターバッチとし、熱可塑性樹脂（Ａ）と同じか又は異なった熱可塑性樹脂と共に例えば100℃～300℃の温度で溶解押出しすることができる。その際に液状物質（Ｂ）、固体物質（Ｃ）はもちろん、液状物質（Ｂ）、固体物質（Ｃ）以外の各種固体物質を配合することができる。

【0099】ここで、マスターバッチの中で用いられる（Ａ）熱可塑性樹脂と、そのマスターバッチと共に溶解押出する熱可塑性樹脂の組み合わせの判断基準として、非晶性ポリマーではガラス転移温度（T<sub>g</sub>）であり、結晶性ポリマーでは融点（T<sub>m</sub>）である。マスターバッチの中で用いられる（Ａ）のT<sub>g</sub>またはT<sub>m</sub>は、好ましくは100℃以上であり、更に好ましくは140℃

以上であり、最も好ましくは200℃以上である。一方、そのマスターバッチと共に溶解押出する熱可塑性樹脂のT<sub>g</sub>またはT<sub>m</sub>は好ましくは、85℃～200℃であり、更に好ましくは、85℃～120℃である。このような熱可塑性の組み合わせは本発明の効果が最も顕著となる。

【0100】ここで、熱可塑性樹脂（Ａ）と同じか又は異なった熱可塑性樹脂は、とくに制限はない。たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系、ポリアセタール系、ポリアリレート系、ポリスルホン系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで、特に熱可塑性樹脂として、ポリスチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。上記ポリスチレン系樹脂には、ゴム変性スチレン系樹脂も含まれる。

【0101】本発明において、液状物質含有樹脂組成物をマスターバッチとし、必要に応じて熱可塑性樹脂（Ａ）とは異なった熱可塑性樹脂と共に配合可能な固体物質として、液状物質（Ｂ）に記載した以外の難燃剤、難燃助剤、熱可塑性エラストマー、酸化防止剤または錫系熱安定剤等の熱安定剤、耐光性改良剤、流動性改良剤、滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤、発泡剤、帯電防止剤、離型剤等を挙げることができる。

【0102】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0103】尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

【0104】（１）難燃剤の分析

樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する（20000rpm、1時間）。次いで、分離して得られた上澄み液に2倍量のメタノールを添加して樹脂成分を析出させ、溶液部分と樹脂部分を超遠心分離機を用いて分離した。溶液部分については、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）〔日本国東ソー（株）製、装置本体（RI屈折率検出器付き）HLC-8020；カラム 東ソー（株）製、G1000HXL2本；移動相 テトラヒドロフラン；流量 0.8ml/分；圧力 60kgf/cm<sup>2</sup>；温度 INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃；サンプルループ 100ml；注入サンプル量 0.08g/20ml〕で分析し、クロマトグラム上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、面積比からリン酸エステルの組成と量を求めた。一方、上記の樹脂部分を重水素化クロロホルムに溶解して、フーリエ変換核磁気共鳴装置（プロトン-F T

—NMR) [BRUKER社製 機種DPX-400]を用いて、芳香族プロトンまたは脂肪族プロトンの積分値の比及び化学シフトから構造を同定し、ゴム変性スチレン系樹脂及びポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂の量を求めた。

【0105】(2) ポリフェニレンエーテルのヒドロキシル基の分析

(1) の難燃剤分析の項の処理と同様に、樹脂組成物を溶解、分離して溶液部分を蒸発乾固し、5重量%の固形物の塩化メチレン溶液を作製した。この溶液を-15℃の冷凍庫に24時間静置して析出した沈殿物を、冷時濾過後、塩化メチレンで洗浄し、引き続き真空乾燥した。得られたポリフェニレンエーテルのサンプルを、(1)と同様にフーリエ変換核磁気共鳴装置(プロトン-F<sup>1</sup>H-NMR)を用いて、ポリフェニレンエーテルの繰返し単位100個中の、メチレンブリッジ構造体及びヘッド末端のヒドロキシル基(OH基)を定量した。通常上記OH基は4.2から4.4ppmに存在する(図3、4参照)。

【0106】(3) ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0107】このようにして得られた樹脂0.1gを、ゴム変性ポリスチレンの場合はトルエンに溶解し、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂の場合はメチルエチルケトンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間 $T_1$ (秒)を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンまたは純メチルエチルケトンの落下時間 $T_0$ (秒)を測定し、以下の数式により算出した。

【0108】 $\eta_{sp}/C = (T_1/T_0 - 1)/C$   
C: ポリマー濃度 (g/dl)

一方、ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$ については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0109】(4) (A) と (B) の混合物の融点 ( $T_m$ )、ガラス転移温度 ( $T_g$ )

“Polymer Handbook” (edited by J. Brandrup, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1975)) に記載の示差走査熱量測定法 (DSC) によって行った。DSC法では、 $T_g$  は比熱容量の段階的な変化から求められ、 $T_m$  は融解曲線のピーク位置から求められる。具体的には、日本国、島津製作所製、熱

分析装置DT-40を用いて、5mg試料を窒素気流下、10℃/分で昇温する。 $T_g$  はベースラインと最初のステップのラインとの交点を $T_g$ と定義し(図5の(a)参照)、一方、 $T_m$  はベースラインと吸熱ピークの立ち上がりのラインとの交点を融点と定義する(図5の(b)参照)。

【0110】なお、結晶性ポリマーと非晶性ポリマーの判定は、融解曲線の吸熱ピークの有無により行なう。吸熱ピーク面積は結晶化熱 (Cal/g) に対応し、結晶化度の指標となる。

【0111】“Polymer Handbook”によると、例えば、ポリフェニレンエーテル (Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide))、芳香族ポリカーボネート (Polycarbonate of Bisphenol A)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルの $T_g$ はそれぞれ、209℃、145℃、100℃、81℃である。

【0112】示差走査熱量測定法 (DSC) によって行い、具体的には島津製作所製、熱分析装置DT-40を用いて、5mg試料を窒素気流下、10℃/分で昇温することにより測定した。

【0113】(5) 色調 (黄色度YI)  
SMカラーコンピュータ型式SM-3 (スガ試験機 (株) 製) を用いて、JIS-Z-8722に準拠した方法で測定し、外観 (色調) の指標とした。

【0114】(6) アイゾット衝撃強度  
ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。(1/4インチ試験片、ノッチなし)

(7) 揮発性評価 (熱重量天秤試験: TGA法)  
日本国島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、40℃/分で昇温し、1重量%減少温度を揮発性の尺度とした。

【0115】(8) ビカット (Vicat) 軟化温度  
ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0116】(9) メルトフローレート (MFR)  
熔融流動性の指標でISO-R1133に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量 (g/10分) から求めた。

40 【0117】(10) 難燃性  
UL-94に準拠したVB (Vertical Burning) 法により評価した。(1/8または1/16インチ試験片)

(11) 成形体の耐光性  
耐光性試験は、耐光試験機として米国ATLAS Electric Devices Co. 製 ATLASCI35W Weatherometer を用い、JIS K7102に基づいた方法で行なった。照射条件としては、試験機内部温度、55℃、湿度55%、雨無し、キセノン光 (波長340nm エネルギー0.30 W/m<sup>2</sup>) 300時間照射とした。日本国スガ試験機



(株)製 SMカラーコンピューター型式SM-3を用い、L. a. b. 法により試験前後での成形体の色差 $\Delta E$ をもとめて、色調変化を評価した。色調変化が小さいほど、耐光性が高い。

【0118】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0119】(イ)熱可塑性樹脂(A)

①ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を\*

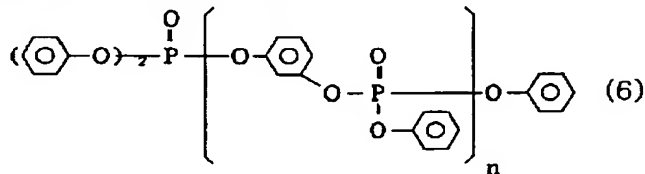
|                        |         |
|------------------------|---------|
| ポリブタジエン                | 10.5重量% |
| スチレン                   | 74.2重量% |
| エチルベンゼン                | 15.0重量% |
| $\alpha$ -メチルスチレン2量体   | 0.27重量% |
| t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート | 0.03重量% |

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た(HIPSと称する)。得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/gであった。

【0123】(ロ)液状ポリマー添加剤(B)

①トリス(ノニルフェニル)フォスフェート(TNPP)の製造

ノニルフェノール431.0重量部(モル比3.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温※



【0127】③1,3-フェニレンビス(ジ2,6-ジメチルフェニルホスフェート)(FR-2)の製造

2,6-キシレノール244重量部、キシレン20重量部、塩化マグネシウム1.5重量部を反応器に添加し、加熱混合した。反応液が120℃に達した時点でオキシ塩化リン153重量部を2時間かけて滴下した。この時

\*吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら90分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度 $\eta_{sp}/C$ は0.41dl/gであった。

【0120】また、数平均粒子径は20 $\mu$ mであった。

【0121】②ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)}(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)}を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0122】

※度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してトリス(ノニルフェニル)フォスフェート(以下、TNPPと称する)を得た。

【0124】また、置換基の炭素数の合計の平均は27.0である。

【0125】②1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)(FR-1)

市販の、レゾルシン由来の芳香族縮合リン酸エステル{大八化学工業(株)製、商品名CR733S(以下、FR-1と称する)}を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式6で表わされるTPPダイマー( $n=1$ )とTPPオリゴマー( $n \geq 2$ )とからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0126】

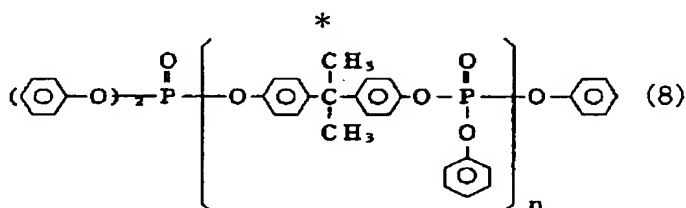
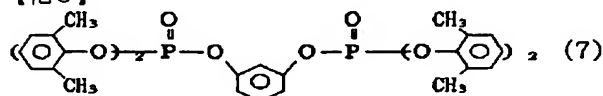
【化7】

発生した塩酸ガスは水スクラバーへ導いた。オキシ塩化リンの添加終了後に、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて上昇させて反応を完結させた。得られた中間体のジ(2,6-キシリル)ホスホクロリドの収率は99.7%であった。次いで、得られた中間体45重量部、レゾルシン55重量部、塩化アルミニウム1.

5重量部を反応器に添加し、加熱混合して、反応液の温度を徐々に180℃まで2時間かけて上昇させて脱塩酸反応を行った。そして、同温度にて2時間熟成後、200mmHgの減圧下で更に2時間熟成を行い、反応を完結した。このようにして得られた反応液にキシレン500重量部、10%塩酸水200重量部を添加し、残存する触媒等を除去し、更に水洗を繰り返した。この精製反応液を攪拌下、室温まで冷却して結晶化させ、メタノールで洗浄後、100℃で減圧乾燥を行ない、下記式7の1, 3-フェニレンビス(ジ2, 6-ジメチルフェニルホスフェート) (以下、FR-2と称する)を得た。

**[ 0 1 2 8 ]**

【化8】



【0131】⑤トリフェニルホスフェート（TPP）  
市販の芳香族リン酸エステル単量体〔大八化学工業（株）製、商品名TPP（以下、TPPと称する）〕を用いた。

【0132】 実施例1、比較例1～4

表1記載の組成物を以下の4つのプロセスにより製造し、色調（黄色度）YI等の成形材料評価を行った。その結果を表1に記載した。

【0133】プロセス（各成分の添加方法）：

I : スクリュータイプの連続混合機に (A) PPE と (B) TNPP を 200℃ で混合し、二軸押出機に導入し 200℃ で熔融押出してペレット化した。

【0134】11-1: サイドフィード可能な二軸押出機※  
お 1

\*【0129】④ビスフェノールA ビス(ジフェニルホスフェート) (FR-3)

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル〔大八化学工業（株）製、商品名 CR741（以下、FR-3と称する）〕を用いた。また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式8で表わされるTPP-A-ダイマー（ $n=1$ ）とTPP-A-オリゴマー（ $n \geq 2$ ）とトリフェニルホスフェート（TPP）からなり、重量比でそれぞれ84.7/13.0/2.3であった。

【 0 1 3 0 】

【化9】

※で、メインフィーダーから (A) PPE をフィードし、  
 サイドフィーダーから (B) TNPP をフィードし表 1  
 記載の温度で溶融押出してペレット化した。

【0135】II-2: サイドフィード可能な二軸押出機で、メインフィーダーから(A)PPEと(B)TNPPを同時にフィードし350℃で溶融押出してペレット化した。

【0136】III：(A)に(B)を少量ずつ添加し、20℃で吸着させた後に、プロセスIと同様に20℃でスクリュータイプの連続混合機で混合し、二軸押出機に導入し200℃で熔融押出してペレット化した。

【 0 1 3 7 】

【表 1】

| 例    | 組成 (重量比)       |               | (A) と (B) との混合後の Tg (℃) | 製造条件    |         | 製造状況  | 樹 脂 組 成 物 評 価 |             |               |                         |                           |
|------|----------------|---------------|-------------------------|---------|---------|-------|---------------|-------------|---------------|-------------------------|---------------------------|
|      | 熱可塑性樹脂 (A) PPE | 液状物質 (B) TNPP |                         | 温 度 (℃) | プ ロ セ ス |       | 外 観           | 黄 色 度 YI    | Izod 衝撃強度 J/m | 色差△Eで見た耐光性 (照射時間 300時間) | PPE中の繰り返し単位100ユニット中のOH基個数 |
| 実施例1 | 40             | 60            | 23                      | 200     | I       | 良好    | 良好            | 41          | 88            | 12.1                    | 0.3                       |
| 比較例1 |                |               | -                       | 200     | II-1    | 押出不安定 | 未溶融物多数        | 表面状態が悪く測定不可 | 29            | 表面状態が悪く測定不可             | 表面状態が悪く測定不可               |
| 比較例2 |                |               | 208                     | 20      | III     | 良好    | 未溶融物多数        | 表面状態が悪く測定不可 | 10            | 表面状態が悪く測定不可             | 表面状態が悪く測定不可               |
| 比較例3 |                |               | -                       | 350     | II-1    | 押出不安定 | 良好            | 69          | 69            | 26.8                    | 0.8                       |
| 比較例4 | 40             | 60            | II-2                    |         | 未溶融物多数  |       | 表面状態が悪く測定不可   | 29          | 表面状態が悪く測定不可   |                         |                           |

【0138】表1によると、プロセスIの、PPEを300℃以下の温度で混合機で混合すると、混合物のT<sub>g</sub> 50 が低下するために、比較的低温で溶融押出が可能となり、得られた組成物は、PPEユニット中のOH基の生



成が抑制されるために（図3、4参照）、プロセスII-1の熔融押出のみで得られた組成物に比較して外観（色調）及び耐光性が優れていることが分かる。プロセスII-1の、PPEが熔融状態を経た組成物は、未熔融物はなく、外観は良好であるが、色調、耐光性が劣る。またプロセスII-2の、(A) (B)を同時添加して熔融押出した組成物は、PPEの未熔融物が多数生成し組成物の外観が劣る。特にプロセスIIIの、PPEに(B)を吸着させて得た組成物は、未熔融状態のPPEが極めて

表 2

| 例     | 組成 (重量比)         |                 | (A) と (B) との混合後の Tg (°C) | 製造条件    |                 | 製造状況  | 樹脂組成物評価 |             |                          |
|-------|------------------|-----------------|--------------------------|---------|-----------------|-------|---------|-------------|--------------------------|
|       | 熱可塑性樹脂(A)<br>PPE | 液状物質(B)<br>TNPP |                          | 温度 (°C) | プロセス            |       | 外観      | 黄色度 YI      | PPE中の繰返し単位100ユニット中のOH基個数 |
| 実施例2  | 60               | 40              | 66                       | 150     | I<br>(本発明)      | 良好    | 良 好     | 28          | 0.2                      |
| 実施例3  |                  |                 |                          | 200     |                 |       |         | 32          | 0.2                      |
| 実施例4  |                  |                 |                          | 250     |                 |       |         | 37          | 0.2                      |
| 実施例5  |                  |                 |                          | 300     |                 |       |         | 46          | 0.3                      |
| 比較例5  |                  |                 |                          | 310     |                 |       |         | 56          | 0.6                      |
| 比較例6  |                  |                 |                          | 350     |                 |       |         | 64          | 0.7                      |
| 比較例7  |                  |                 |                          | 150     | II-1<br>(熔融押出法) | 押出不安定 | 未熔融物多数  | 表面状態が悪く測定不可 | 測定不可                     |
| 比較例8  |                  |                 |                          | 200     |                 |       |         |             |                          |
| 比較例9  |                  |                 |                          | 250     |                 |       |         |             |                          |
| 比較例10 |                  |                 |                          | 300     |                 |       | 良 好     | 65          | 0.8                      |
| 比較例11 |                  |                 |                          | 310     |                 |       |         | 71          | 0.9                      |
| 比較例12 |                  |                 |                          | 350     |                 |       |         | 78          | 1.0                      |

【0141】表2によると、プロセスIの、熱可塑性樹脂を300℃以下の温度で混合して得られた組成物は、プロセスII-1の熔融押出のみで得られた組成物に比較して外観（色調）が優れていることが分かる。

30

## 【0142】実施例6～8

表1の実験と同様に、スクリュタイプ混合機に表3記載量のFR-1と、さらに相溶性を高めるために

(D) 溶剤を添加して、表3記載の混合温度でPPEと混合後、単軸押出機に導入して200℃で熔融押出しマスターバッチを製造し、そのマスターバッチとHIPSを230℃で二軸押出機を用い、真空で溶剤を除去しながら、表3記載の組成、製造条件で熔融押出しを行なった。このようにして得られたペレットを射出成形機（日本製鋼製作所（株）製 型式JSWJ100EP）で、

40

シリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、色調（黄色度）YI等の評価を行ない、その結果を表3に記載した。

## 【0143】

## 【表3】

表 3

| 例  | 第一段：マスターバッチ (MB) 製造 |           |         |           | (A)と (B)との混合後のT <sub>g</sub> (°C) |                          | 第二段：MBを用いた溶融押出 |               |             | 樹脂組成物  |               |              | 評価 |                          |  |  |
|----|---------------------|-----------|---------|-----------|-----------------------------------|--------------------------|----------------|---------------|-------------|--------|---------------|--------------|----|--------------------------|--|--|
|    | MB組成 (重量比)          |           | 製造条件    |           | T <sub>g</sub> (°C)               | の混合後のT <sub>g</sub> (°C) | 最終組成 (重量比)     | 製造条件          |             | 黄色度 YI | Izod 衝撃強度 J/m | ビカト軟化温度 (°C) |    |                          |  |  |
|    | (A) 熱可塑性樹脂 PPE      | 液体物質 (B)  | (D) 溶剤  | 混合温度 (°C) |                                   |                          | MB             | 熱可塑性樹脂 HIPS-1 | 溶融押出温度 (°C) |        |               |              |    | 真空脱揮処理                   |  |  |
|    |                     |           |         |           |                                   |                          |                |               |             |        |               |              |    |                          |  |  |
| 例6 | 50                  | 50 (PP-1) | 0       | 100       | 51                                | 51                       | 20             | 80            | 230         | 無      | 7             | 80           | 94 | PPE中の繰返し単位100ユニット中のOH基個数 |  |  |
| 例7 | 50                  | 50 (PP-1) | 0       | 150       | 43                                | 43                       | 20             | 80            | 230         | 無      | 7             | 88           | 94 | 0.2                      |  |  |
| 例8 | 50                  | 50 (PP-1) | 10 (XY) | 150       | 30                                | 30                       | 22             | 80            | 230         | 有      | 5             | 88           | 93 | 0.2                      |  |  |

注 XY: キシレン

(17)

特開平11-172009

32

【0144】表3によると、相溶性の優れている難燃剤でも芳香族リン酸エステル縮合体 (FR-1) はやPPE等との相溶性が低い、(D) 溶剤を少量添加することにより著しく溶解性が向上することが分かる。

【0145】実施例9～14、比較例13

芳香族リン酸エステルの種類と特性との関係を求めるために、表4記載の組成比の組成物を、製造プロセス

(a) (b) の方法で作製し、難燃性、MFR、アイゾット衝撃強度、ビカット軟化温度、耐光性、1%重量減少温度及び色調 (黄色度YI) を評価し、その結果を表4に記載した。

【0146】

【表4】

20

30

40

表 4

| 項 目             |         | 実施例9         | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 比較例13 |      |    |
|-----------------|---------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| 製 造 プ ロ セ ス     |         | (a)          |       |       |       |       |       |       | (b)  |    |
| 組成<br>(重量比)     | 第一段     | (A) PPE      | 15    |       |       |       |       |       |      | 15 |
|                 |         | (B) FR-1     | 14    |       |       |       |       |       | 14   |    |
|                 |         | FR-2         |       | 14    | 7     |       |       |       |      |    |
|                 |         | TNPP         |       |       | 7     | 14    |       |       |      |    |
|                 |         | FR-3         |       |       |       |       | 14    |       |      |    |
|                 | TPP     |              |       |       |       |       | 14    |       |      |    |
|                 | 第二段     | HIPS         | 85    |       |       |       |       |       |      | 85 |
|                 | 樹脂組成物評価 | 試験片・消炎時間(秒)  | 15.3  | 14.2  | 18.1  | 21.3  | 20.0  | 12.1  | 17.3 |    |
|                 |         | 火種の滴下 厚さ     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有     | 有    |    |
|                 |         | UL-94判定 1/8" | V-2   | V-2   | V-2   | V-2   | V-2   | V-2   | V-2  |    |
| MFR (g/10分)     |         | 9.8          | 7.3   | 9.3   | 9.5   | 7.2   | 13.2  | 9.9   |      |    |
| アイソット衝撃強度 (J/m) |         | 65           | 68    | 72    | 68    | 52    | 77    | 57    |      |    |
| ピカット軟化温度 (℃)    |         | 92           | 97    | 97    | 95    | 95    | 86    | 92    |      |    |
| 1%重量減少温度 (℃)    |         | 299          | 300   | 299   | 298   | 320   | 194   | 297   |      |    |
| 黄色度 YI          |         | 12           | 13    | 13    | 14    | 13    | 12    | 48    |      |    |

## 【0147】(製造プロセス)

プロセス(各成分の添加方法):

(a): スクリュータイプの連続混合機に(A)PPEと(B)を200℃で混合し、単軸押出機に導入し200℃で熔融押出してマスターバッチを製造し、そのマスターバッチとHIPSを230℃で二軸押出機を用い、熔融押出しを行なう方法。

【0148】(b): サイドフィード可能な二軸押出機で、メインフィーダーから(A)PPEをフィードし、(A)を350℃で熔融した後に、サイドフィーダーから(B)をフィードしてマスターバッチを製造し、次いでそのマスターバッチを(a)と同様に熔融押出しを行う方法。

## 【0149】

【発明の効果】本発明は、熱可塑性樹脂に液状物質を特殊な方法により添加することにより、優れた外観、耐光性、機械的特性を有する液状物質含有樹脂組成物の製造方法に関する。

【0150】この製造方法により得られた組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレーヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム(メカシャーシ)、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピュータシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気

材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトレバー等の自動車材料等であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の組成物の一つの製造プロセスを示した。(B)を溶解槽で加熱する膨潤・溶解工程(混合工程)と、押出機による(A)と(B)の熔融押出工程と、冷却水槽を通過して冷却し、次いで回転刃式ペレタイザーによる粒状化工程を示している。

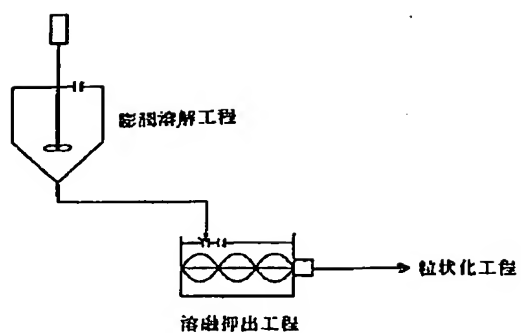
【図2】本発明の組成物のもう一つの製造プロセスを示した。(A)と(B)をスクリータイプの混合機で加熱混合する加熱混合工程と、押出機による(A)と(B)の熔融押出工程と、冷却水槽を通過して冷却し、次いで回転刃式ペレタイザーによる粒状化工程を示している。

【図3】図3の(a)及び図3の(b)は比較例3において熔融押出法により製造されたポリフェニレンエーテル樹脂組成物の<sup>1</sup>H-NMR測定結果を示し、

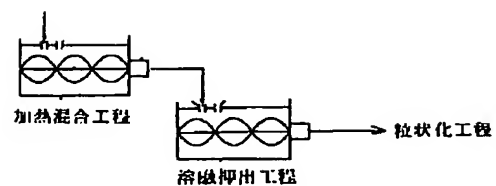
【図4】図4(a)及び図4(b)は実施例1において本発明の方法により製造された樹脂組成物の<sup>1</sup>H-NMR測定結果を示している(尚、図中のメチレンブリッジ構造体中の環水素をA、メチレン基水素をD、OH基水素をB、及びポリマーヘッド末端のOH基をCとし、図4の(a)及び図4の(b)におけるA'~D'は、それぞれ図3の(a)及び図3の(b)においてA~Dで示した位置に対応する位置を示している。)

【図5】図5の(a)はガラス転移点(T<sub>g</sub>)の、また図5の(b)は融点(T<sub>m</sub>)のそれぞれ模式的説明図を示す。

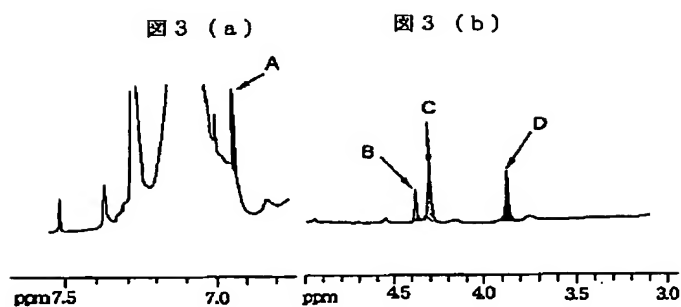
【図1】



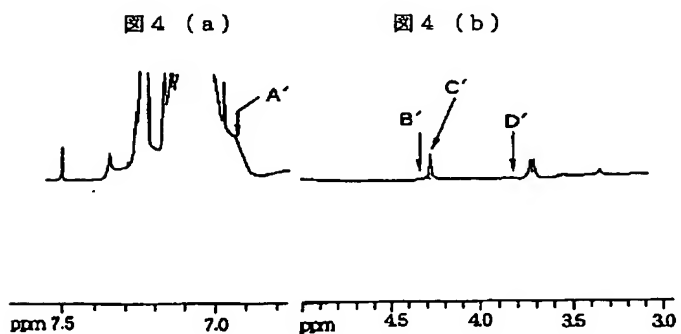
【図2】



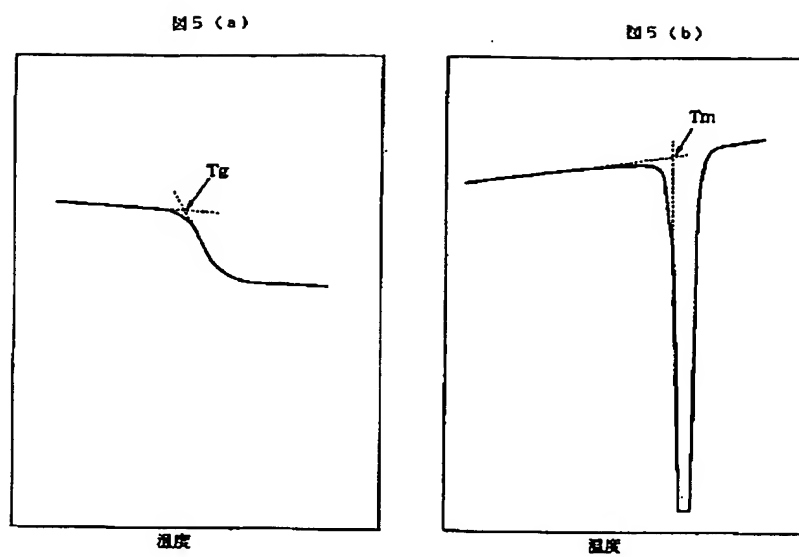
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
// B 2 9 K 101:12

識別記号

F I